

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-129204

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C09D167/02

F28F 1/32

(21)Application number : 10-305565

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1998

(72)Inventor : HIGASHIURA MASAYA

ASAI HARUO

TANAKA HIDEKI

## (54) COATING COMPOSITION AND HYDROPHILIC ALUMINUM STEEL SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition which, when applied to the surface of an aluminum material, can form a coating film kept hydrophilic for a relatively long term by incorporating a polyalkylene glycol resin as a part with a hydrophilic resin having hydroxyl, carboxyl, sulfo, or phospho groups.

SOLUTION: A coating composition is obtained by reacting a polyalkylene glycol having a molecular weight of at least 5,000, especially, at least 10,000 with polyester resin in the presence of a compound having at least one type of functional groups selected from among hydroxyl groups, carboxyl groups, sulfo groups, phospho groups, and salts thereof. The objective coating composition is obtained by mixing 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) aqueous dispersion obtained by dispersing the above obtained composition in water and having a mean particle diameter of at most 500 nm and a concentration of 20-60 wt.% with 5-70 pts.wt. resin for curing, and, optionally, additives such as a colloidal silica, a water-soluble organic solvent, a leveling agent, a defoamant, a surfactant, a preservative, an antibacterial agent, and an antimold agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129204

(P2000-129204A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード\*(参考)

C 0 9 D 167/02

C 0 9 D 167/02

4 J 0 3 8

F 2 8 F 1/32

F 2 8 F 1/32

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-305565

(22) 出願日 平成10年10月27日(1998.10.27)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 東浦 真哉

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 浅井 治夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田中 秀樹

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗工用組成物および親水性アルミ銅板

(57) 【要約】

【課題】塗膜の密着性が良好であるため、高レベルの親水性が得られ、しかも、その優れた親水性が初期段階はもちろんのこと長期にわたっても持続して得られ、かつ、ロール巻きにした場合においてもブロッキングが発生しない高品位な、さらにはプレス加工性が良好なプレコートフィン材を得る。

【解決手段】下記の成分を必須とする親水性樹脂からなる塗工用組成物。

A) ポリアルキレングリコール樹脂部分

B) 下記a) 群の中から選ばれる官能基又はその塩の官能基の一種以上を有するポリエステル系樹脂

a) 群; ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分を必須とする親水性樹脂からなる塗工用組成物。

A) ポリアルキレングリコール樹脂部分

B) 下記a) 群の中から選ばれる官能基又はその塩の官能基の一種以上を有するポリエステル系樹脂

a) 群; ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基

【請求項2】 特許請求項1に記載のポリエステル系樹脂が共重合ポリエステルまたは共重合ポリエステルポリオールのポリウレタン樹脂の少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする塗工用組成物。

【請求項3】 請求項1、2のいずれかに記載された塗工用組成物が硬化剤を含むことを特徴とする塗工用組成物。

【請求項4】 請求項1、2、3のいずれかに記載された塗工用組成物をアルミ鋼板の少なくとも片面に設けたことを特徴とする親水性アルミ鋼板。

【請求項5】 請求項1、2、3のいずれかに記載された塗工用組成物をアルミ鋼板の少なくとも片面に設けたことを特徴とする熱交換器用プレコートフィン材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主にアルミニウム材の表面に親水性を付与するに好適な水性親水性付与剤とその付与剤を使用する熱交換器用プレコートフィン材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、建物や自動車等に使用される空調機器等の熱交換器においては、アルミニウム材（以下、アルミニウム又はアルミニウム合金を意味する）を用いて所定のフィン形状に成形加工してなるフィン材が使用されている。このようなフィン材は、熱交換効率を上げる目的や空調機器の小型化の影響等によりそのフィンどうしの間隔が狭められているため、冷房時等においてフィン表面で凝縮した水が球状になってフィン間にブリッジを形成する現象が発生し、この結果、通風抵抗が増加して熱交換能力が低下してしまうという不具合がある。

【0003】このため、従来においては、そのフィン基材に対してフィン加工前に予め親水性付与剤を塗布してフィン表面に親水性を付与する表面処理が施されている。これは、フィン表面の親水性を高めることによってフィン表面に付着した水分が球状に凝集することなく表面全域に広がるようにし、これにより前記したブリッジ現象の発生を回避しようとするものである。なお、このような親水性付与剤等を成形加工前に予め塗布処理して使用するフィン材は、通常、プレコートフィン材とも呼ばれている。

【0004】そして、このような親水性付与剤として

は、例えば、シリカと有機ポリマーを主成分とするものが知られている（特開昭53-92846号、特開昭55-99976号、特開平6-221786号等の公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリカと有機ポリマーを主成分とする従来の親水性付与剤は、初期段階では親水性が良好に発揮されるものの、経時的には乾湿状態の繰り返しや空気中の炭化水素類等の付着等によりその親水性が次第に劣化してしまう傾向にあり、親水性持続力の向上が望まれている。

【0006】また、上記公報等で提案されている親水性付与材は、そのいずれも組成内容等からみてその浴はアルカリ性であり、後述するようにフィン基材に塗布した後の表面が比較的平滑なものとなる傾向がある。そして、このようなフィン塗布面では親水性持続力が不十分であるばかりか、水がはじかれるという別の現象がみられる。特開平6-221786号公報においては、その実施例1に、ケイ酸塩（ケイ酸ソーダ）と水溶性樹脂（ポリアクリル酸ソーダ）と水との混合液（アルカリ性）をアルミニウム板上に塗布し、平均粒径0.5μmのシリカ粒子がある親水性皮膜を形成するプレコートフィン材が示されているが、成膜される皮膜自体がアルカリ性をおび、フィン加工時に揮発性プレス油を発泡劣化させるとともにフィン材の耐蝕性を阻害し、アルカリの溶出により皮膜構造が経時的に劣化する等の問題がある。

【0007】さらに、プレコートフィン材は、その成形加工等の前には通常ロール巻きにして保管しており、このフィン材に従来の親水性付与剤を塗布処理した場合には、フィンどうしが付着して剥がれない、いわゆるブロッキングが発生することがある。

【0008】本発明の目的は、例えばアルミニウム材料の表面に塗布した場合、優れた親水性が初期段階において得られることはもちろんのこと、比較的長期にわたっても持続して得られる水性の親水性付与剤を提供することにある。また、他の目的は、そのような優れた親水性が得られることに加え、ロール巻きにした場合においてもブロッキングが発生しない高品質なプレコートフィン材を製造できる熱交換器用プレコートフィン材の製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(1) 下記の成分を必須とする親水性樹脂からなる塗工用組成物。

A) ポリアルキレングリコール樹脂部分

B) 下記a) 群の中から選ばれる官能基またはその塩の官能基の一種以上を有するポリエステル系樹脂

a) 群; ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基

【0010】(2) 上記1に記載のポリエステル系樹脂が共重合ポリエステルまたは共重合ポリエステルポリオールのポリウレタン樹脂の少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする塗工用組成物。

【0011】(3) 上記1、2のいずれかに記載された塗工用組成物が硬化剤を含むことを特徴とする親水性アルミ鋼板。

【0012】(4) 上記1、2、3のいずれかに記載された塗工用組成物をアルミ鋼板の少なくとも片面に設けたことを特徴とする親水性アルミ鋼板。

【0013】(5) 上記1、2、3のいずれかに記載された塗工用組成物をアルミ鋼板の少なくとも片面に設けたことを特徴とする熱交換器用プレコートフィン材。に関するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明において用いる親水性樹脂としては、ポリエステル系樹脂およびポリアルキレングリコールを含むものであり、ポリエステル系樹脂とポリアルキレングリコールは化学的に結合していることが望ましい。

【0015】ポリエステル系樹脂は主骨格として芳香族ジカルボン酸及び脂環族ジカルボン酸を含む共重合ポリエステルであることが好ましく、該共重合ポリエステルの主たる構成成分として有するポリエステルポリウレタンであっても好ましい。以下、ポリエステル系樹脂と記載した場合、このようなポリエステルポリウレタンをも含む。

【0016】ポリエステル系樹脂とポリアルキレングリコールの化学的結合方法としては、ポリエステル系樹脂とポリアルキレングリコールをそれぞれ重合後、ポリエステル系樹脂およびポリアルキレングリコールに含有する水酸基、カルボン酸基などの反応性官能基を用いて、イソシアネート化合物、エポキシ化合物等の前記反応性官能基と反応する化合物で結合させる方法。ポリアルキレングリコール存在下でポリカルボン酸およびポリオールを反応させてポリアルキレングリコール含有ポリエステルを得る方法。ポリアルキレングリコール存在下でポリエステルポリオール、ジイソシアネート、鎖延長剤を反応させてポリアルキレングリコール含有ポリエステルポリウレタンを得る方法等が挙げられる。

【0017】これらの中でもポリアルキレングリコール存在下でポリカルボン酸およびポリオールを反応させてポリアルキレングリコール含有ポリエステルを得る方法が最も好ましい方法として挙げられる。

【0018】本発明の親水性樹脂に含まれる親水性付与機能はポリアルキレングリコール部分を含むことにより発現するが、それに加えて補助的なものとして親水性官能基(ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基)又はこれらの塩の官能基をポリエステル系樹脂に含有させることは、塗装後の塗膜の基材に対す

る密着性と親水性付与機能のバランスの点から好ましい。このようなポリエステルに含まれる親水性付与機能を持つ官能基としてはスルホン酸基又はその塩が好ましく、さらに好ましくはスルホン酸基のアンモニウム塩およびアルキルアミン塩であることが好ましい。

【0019】親水性樹脂には、全カルボン酸成分中、芳香族及び脂環族ジカルボン酸を60モル%以上含むポリエステル、または該ポリエステルの主要な構成成分とするポリエステルポリウレタンが含まれることが好ましい。従来のアクリル系、オレフィン系のカチオン性ポリマーは一般的に脆く、また、極性の官能基を含むことからポリマーの極性が高くなり、各種の基材に対して密着性が不足したりするが、本発明の親水性付与層は、樹脂層中のポリエステルまたはポリエステルウレタンがアルミ鋼板などの基材への密着性、接着性及び各種樹脂の添加時の相溶性向上を発現する。

【0020】なお、親水性基を含むポリマーは十分に親水性基を持つので、水分分散可能であり、全く溶剤を含まない完全水系にすることも可能である。近年言われている有機溶媒による環境への影響面からは、親水性基を含むポリマーは水分分散体であることが好ましい。

【0021】また、硬化剤としてはメラミン系硬化剤、エポキシ系硬化剤、イソシアネート系硬化剤が挙げられる。中でもメラミン系硬化剤としては、ノニオン性またはカチオン性のメチロール系メラミンを上げることができる。以下各項目について説明する。

【0022】(ポリエステル系樹脂)

(共重合ポリエステル) 本発明において用いられる共重合ポリエステルの好ましい重合組成は、ジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸60～99モル%、脂肪族およびまたは脂環族ジカルボン酸0～40モル%、親水性基を含有するジカルボン酸、0.5～10モル%である。

【0023】芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。

【0024】親水性基を含有するジカルボン酸としては、5-ソジウムスルホイソフタル酸等を挙げることができる。

【0025】さらにp-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、あるいはヒドロキシビバリン酸、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸も必要により使用できる。

【0026】ジカルボン酸成分の芳香族ジカルボン酸

は、より望ましくは70～99モル%、脂肪族ジカルボン酸および/または脂環族ジカルボン酸は、より望ましくは0～30モル%である。芳香族ジカルボン酸が60モル%未満である場合、塗膜の力学物性が劣る。また脂肪族ジカルボン酸及び又は脂環族ジカルボン酸が40モル%を超えると硬度、耐汚染性等が低下するのみならず、脂肪族エステル結合が芳香族エステル結合に比して耐加水分解性が低いために、水分散体、或はその塗料組成物として保存する期間にポリエステル重合度を低下させてしまうなどのトラブルを招くことがある。

【0027】親水性基を含有するジカルボン酸は全酸成分に対して0.5～10モル%が好ましいが、より望ましくは1～7モル%であり、更に望ましくは1～5モル%である。親水性基を含有するジカルボン酸が0.5モル%以下の場合、ポリエステル樹脂に対する水分散性付与が十分に行えない場合があり、水系媒体中での分散粒子径が大きくなる傾向があり、分散安定性が低下する傾向がある。親水性基を含有するジカルボン酸が20モル%を超える場合、塗膜の親水性を著しく高め樹脂は水溶化し、剥離が見られることがあり耐水性能を低下させるなど、安定的な親水性性能発現をさまたげるので望ましくない。

【0028】一方、グリコール成分は炭素数2～10の脂肪族グリコールおよびまたは炭素数が6～12の脂環族グリコールおよびまたはエーテル結合含有グリコールよりなるが、炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、ヒドロキシビバリオン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールヘプタン等を挙げることができ、炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロール等を挙げることができる。

【0029】エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどを挙げることが出来る。

【0030】本発明で使用する共重合ポリエステル中には0～5モル%の3官能以上のポリカルボン酸および/又はポリオールが共重合することができ3官能以上のポリカルボン酸としては(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス

(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等が使用される。一方3官能以上のポリオールとしてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上のポリカルボン酸および/またはポリオールは、全酸成分あるいは全グリコール成分に対し0～5モル%望ましくは、0～3モル%の範囲で共重合されるが、5モル%を越えると十分な加工性が付与できにくくなる。

【0031】本発明の共重合ポリエステルは、その末端をカルボン酸とし、エポキシ化合物で鎖延長させてもよい。

【0032】(ポリウレタン樹脂)本発明におけるポリウレタン樹脂は、上記共重合ポリエステルから成るポリエステルポリオール(a)、有機ジイソシアネート化合物(b)、及び必要に応じて活性水素基を有する鎖延長剤(c)より構成され、分子量は5000～100000、ウレタン結合含有量は500～4000当量/10<sup>6</sup>g、親水性基含有量は一分子当たり平均1.5～30個である。

【0033】本発明で使用するポリエステルポリオール(a)は、両末端基が水酸基であり分子量が500～10000であるものが望ましい。本発明で使用するポリエステルポリオールはジカルボン酸成分が少なくとも60モル%以上、望ましくは70モル%以上が芳香族ジカルボン酸よりなることが必要である。一般のポリウレタン樹脂に広く用いられる脂肪族ポリエステルポリオール、例えばエチレングリコールやネオペンチルグリコールのアジペートを用いたポリウレタン樹脂は耐水性能が極めて低い。一例として、この脂肪族ポリエステルポリウレタンの70℃温水浸せき20日経過後の還元粘度保持率は20～30%と低く、これに対して同じグリコールのテレフタレート、イソフタレートをポリエステルポリオールとする樹脂では同一条件の還元粘度保持率は80～90%と高い。従って、塗膜の高い耐水性能のためには芳香族ジカルボン酸を主体とするポリエステルポリオールの使用が必要である。また、ポリオレフィンポリオールなども必要に応じて、これらポリエステルポリオールと共に使用することができる。

【0034】本発明で用いる有機ジイソシアネート化合物(b)としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシ

アネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0035】本発明において、必要に応じて使用する活性水素基を有する鎖延長剤(c)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、スピログリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類が挙げられる。

【0036】本発明に用いるポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオール(a)、有機ジイソシアネート(b)、及び必要に応じて活性水素基を有する鎖延長剤(c)とを、(a)+(c)の活性水素基/イソシアネート基の比で0.8~1.3(当量比)の配合比で反応させて得られるポリウレタン樹脂であることが必要である。(a)+(c)の活性水素基/イソシアネート基の比がこの範囲外であるとき、ウレタン樹脂は充分高分子量化することが出来ず、所望の塗膜物性を得ることが出来ない。

【0037】本発明で使用するポリウレタン樹脂は、公知の方法、溶剤中で20~150℃の反応温度で触媒の存在下あるいは無触媒で製造される。この際に使用する溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が使用できる。反応を促進するための触媒としては、アミン類、有機錫化合物等が使用される。また、熔融状態でポリエステルポリオールと有機ジイソシアネートを混練りする事によっても製造することができる。

(ポリアルキレングリコール)

【0038】本発明に使用されるポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。この中でもポリエチレングリコールが望ましい。分子量は好ましくは5000以上、さらに好ましくは10000以上、最も好ましくは15000以上である。分子量が5000より低いとブロッキングが生じるなどの好ましくない点が見られる。

【0039】(親水性ポリエステル樹脂)ポリアルキレングリコールとポリエステル系樹脂を化学的に結合させるには、上記の共重合ポリエステルの重合時にポリアルキレングリコールを添加し、重合を実施する、上記のポリウレタン樹脂の重合時にポリアルキレングリコールを添加し、重合を実施する等の方法がある。また、ポリアルキレングリコール共重合ポリエステルの用いてポリウレタンを重合しても良い。

【0040】本発明の樹脂の分子量は、好ましくは10000以上、さらに好ましくは20000以上、最も好ましくは25000以上である。分子量が10000以下の場合、耐水性、基材であるアルミへの付着性が低下する等の問題が生じる。

【0041】また、本発明の樹脂中のポリアルキレングリコール部の比率は好ましくは20~80%、さらに好ましくは30~70%、最も好ましくは40~60%である。樹脂中のポリアルキレングリコール部の比率が20%以下の場合、親水性付与が困難である。比率が80%を超える場合、親水性が高くなり、耐水性が不良となるほか、溶液粘度が高くなり塗工適性が低下するなどの好ましくない点が多くなる。

【0042】(水分散化)本発明にかかわる親水性樹脂は、容易に平均粒子径500nm以下の微粒子に水分散化することが出来る。水分散化の実施に際してはメルト状、若しくは固体状(ペレット、粉末など)の親水性樹脂を水中へ投じて加熱下撹拌して水分散体を作成することも出来るが、最も好適には、親水性樹脂を溶剤に溶解した後、あるいはポリアルキレングリコールとの複合化反応を終了した時点で直ちに水を投入し、さらに加熱撹拌を継続して水分散体を得る方法(ワン・ポット法)が望ましい。更に溶媒の沸点が100℃以下の場合、複合化反応に用いた溶媒を蒸留によって一部又は全部を容易に取り除くことが出来る。

【0043】本発明により製造される水系分散体の固形分濃度は20~60重量%であり、必要に応じて水を添加し希釈して用いることができる。

【0044】(硬化剤)以上述べてきた親水性樹脂の架橋剤としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、アミノ樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物およびその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物など各種の硬化剤を使うことができる。特に、低温短時間の加熱で、耐水性・耐溶剤性・透明性、密着性、耐熱性に優れた塗膜を得ることができる硬化剤として、メラミン系硬化剤が上げられる。

【0045】硬化反応は、一般に本発明の水系分散体100部(固形分)に対して硬化用樹脂5~70部(固形分)が配合され硬化剤の種類に応じて60~250℃の温度範囲で1~60分間程度加熱することにより行われる。必要の場合、反応触媒や促進剤も併用される。

【0046】(添加剤)この付与剤には、必要に応じて、コロイダルシリカ、水溶性有機溶剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、抗菌剤、坑かび剤等の任意成分を添加することができ、その場合には付与剤全体に対して合計含有量が30重量%を超えない範囲内で添加する。また、任意成分ごとの各含有量は付与剤全体に対して0.1~10重量%の範囲内とする。

【0047】コロイダルシリカは、水性分散液として提供される、酸(pH1~4)安定型のシリカゾル又はアル

カリ (pH 9~10.5) 安定型のシリカゾルのいずれであってもよく、その分散粒子径が5~100nm、好ましくは10~30nmのものが使用される。アルカリ安定型のコロイダルシリカを使用する場合には、そのコロイダルシリカはカルボン酸の酸により中和されることになるが、pH値1~5の浴中においてシリカの凝集を最小限にするため、そのアルカリ安定型コロイダルシリカが浴中でpH値5~7の中性域を通過(滞留)する時間を極力短縮させることが重要である。分散粒子径が5nm未満では、シリカが凝集しやすくなり、必要な粗面化状態の塗布表面が得られず親水性レベルも低くなる。反対に100nmを越えると、シリカどうしが合体して浴の安定性が悪化する。

【0048】水溶性有機溶剤は、水溶性ポリマーを希釈するために添加するものであり、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類等が使用される。レベリング剤は、付与剤の表面強力を低下させるために添加するものであり、具体的にはポリシロキサン、シリコンオリゴマー等のシリコン系レベリング剤や、パーフルオロアルキル等のフッ素系レベリング剤や、ポリアクリレート等のアクリル系レベリング剤等が使用される。消泡剤は、付与剤の調整時や塗布時における泡発生を抑制するために添加するもので、具体的にはポリプロピレングリコール等のグリコール類や、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級アルコール類や、金属せっけん等の高級脂肪酸金属せっけん等が使用される。界面活性剤は、付与剤の表面張力を低下させて塗布性を向上させたり塗膜における初期の親水性付与剤として機能させるために添加するものであり、具体的にはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の非イオン系界面活性剤等が使用される。なお、カチオン系界面活性剤は付与剤の浴安定性から好ましくない。防腐剤、抗菌剤、抗かび剤等は、腐食臭やかび発生によるかび臭が発生するのを防止するために添加し、具体的には2-(4チアゾリル)-ベンゾイミダゾール、2-ベンゾイミダゾールカルバミン酸メチル、2-ジカルボキシイミド、0-フェニルフェノール等のイミダゾール系のもの等が使用される。この防腐剤、抗菌剤、抗かび剤等は固形分配合量が総量として5~20重量%となるように添加することが好ましい。

【0049】(積層方法) 本発明の付与剤は、ポリマー、水、必要に応じて任意添加成分を前記した各条件で配合することにより水性の組成物(塗料)として調製される。この付与剤は、塗布手段に応じて、表面強力が40dyn/cm以下、粘度が5~100CPS (20℃)となるように調製される。また、この付与剤は、アルミニウム又

はその合金に塗布して使用されるが、例えば結露防止の目的で他の金属材料に適用してもよい。

【0050】本発明の付与剤を使用して熱交換器のプレコートフィン材を製造するに際しては、その付与剤をアルミニウム製フィン基材の表面に直接、或いはその表面に形成する耐蝕性下地皮膜上に塗布した後、加熱乾燥する。付与剤を直接塗布する場合には、フィン基材の表面を脱脂処理等をしておく。また、耐蝕性下地皮膜としては、クロム酸クロメート処理、りん酸クロメート処理、塗布型クロメート処理等による無機皮膜や、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の耐蝕性樹脂皮膜を形成する。この場合、無機皮膜の膜厚は0.01~0.2μm、耐蝕性樹脂皮膜の膜厚は0.5~3μmであることが好ましい。

【0051】付与剤のフィン基材への塗布は、ロールコート法、バーコート法、スプレー法、浸水法等の塗布手段を用いて固形分付着量が0.3~1.5g/m<sup>2</sup>になるように行う。この付着量が0.3g/m<sup>2</sup>未満では塗膜における親水化レベルが低く、塗布むらが発生した場合には部分的に必要な親水性が得られなくなる。反対に1.5g/m<sup>2</sup>を超えると、親水性レベルの更なる向上がなく、また、フィン成形加工時に塗膜が剥離する等の問題が発生する。

【0052】塗布後の加熱乾燥は、加熱温度が200~280℃、加熱時間が5~60秒という条件で行うことが好ましい。加熱温度が200℃未満ではポリマー成分が未硬化となり、その塗膜が水に触れた際に溶解乃至は湿潤してしまい、反対に280℃を超えるとポリマー成分の硬化が進み過ぎて塗膜がもろくなる。また、加熱時間が60秒を超えると、塗膜性能の向上がみられないばかりか、生産コストの上昇を招く。このため加熱時間は好ましくは10~30秒である。

【0053】このようにして得られたプレコートフィン材は、必要に応じてロール巻きにして保管した後、揮発性プレス油を塗布してからスリット加工やコルゲート加工等の成形加工を施すことにより、所望の形態からなる熱交換器用フィン材とする。そして、そのフィン材を加熱してその表面から揮発性プレス油を揮散させることにより親水性皮膜を露出させる。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例中、単に部とあるのは重量部を表し、%とあるのは重量%を示す。

【0055】〔親水性樹脂の製造例〕攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート 60g、ジメチルイソフタレート 60g、フマル酸29g、エチレングリコール 41g、3-メチルペンタンジオール 50g、ポリエチレングリコール(#20000) 450g、およびテト



ラーンブチルチタネート0.52gを仕込み、160～220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行った。次いで250℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧したのち0.2mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、親水性樹脂を得た。得られた親水性樹脂Aは淡黄色透明であった。

【0056】〔塗工液の製造例〕攪拌機、温度計および環流冷却管を具備したガラス製フラスコに親水性樹脂の製造例で示した方法により得られる親水性樹脂A100gにメチルエチルケトン30gとトルエン30gを仕込み加熱攪拌し樹脂を溶解した。溶解した樹脂に水10gを加えさらに1時間攪拌し、塗工液を得た。

【0057】〔実施例1〕上記で得られたポリエステル樹脂を、脱脂したアルミニウムフィン基材に固形分付着量が0.8g/m<sup>2</sup>となるようにコーターにより塗布した後、240℃で30秒間加熱乾燥し、プレコートフィン材を作製した。得られたフィン材の塗膜特性を知るため、その塗膜の初期親水性、親水性持続力、湿潤密着性について調べた。初期親水性については、塗膜表面に10μL（マイクロリットル）の脱イオン水を滴下した時の水滴の広がり径（mmφ）を測定した。親水性持続力については、10cm角のフィン材上に常に新しい上水道水が全面に広がるように流し（フィン材上の流速約10cm/s）、7時間浸水した後に20℃の温度下で17時間放置して乾燥するという乾湿繰り返し試験を10回繰り返した後、初期親水性と同じように水滴の広がり径（mmφ）を測定した。湿潤密着性については、フィン材を流水中に100時間浸漬してから室温乾燥した後、基盤目セロテープ（登録商標）（ニチバンテープ）を剥離したときの密着個数を測定した。

【0058】結果は、初期親水性が10mmφ以上、親水性持続力が10mmφ以上、湿潤密着性が100/100であった。さらに、浴の寿命について調べたところ30日間を経過した後も安定した状態であった。この浴の寿命については後記する実施例2、3においても同じ結果が得られた。

【0059】〔実施例2〕グリセリンを0.3g添加して全重量が100gになるように調製した以外は実施例1と同じ条件で親水性付与剤をつくった。そして、この付与剤を、脱脂したアルミニウムフィン基材に実施例1と同じ条件で塗布するとともに加熱乾燥してプレコートフィン材を作製した。この実施例の場合における塗膜特性は、初期親水性が10mmφ以上、親水性持続力が10mmφ

以上、湿潤密着性が100/100であった。

【0060】〔実施例3〕実施例1の親水性付与剤を、固形分付着量が0.6g/m<sup>2</sup>となるように塗布した以外は実施例1と同じ条件で塗布するとともに加熱乾燥してプレコートフィン材を作製した。この実施例の場合における塗膜特性は、初期親水性が10mmφ以上、親水性持続力が10mmφ以上、湿潤密着性が100/100であった。

【0061】〔実施例4〕7重量%に相当する量の2（4チアゾリル）-ベンゾイミダゾールを添加して全重量が100gになるように調製した以外は実施例1と同じ条件で親水性付与剤をつくった。そして、この付与剤を、脱脂したアルミニウムフィン基材に実施例1と同じ条件で塗布するとともに加熱乾燥してプレコートフィン材を作製した。このフィン材の抗菌性や抗かび性については、切り出した3×3cm角のサンプルを細菌用寒天培地及びカビ用寒天培地を用いて恒温器中で28℃と37℃で48時間それぞれ保存して発育状況を調べたところ、細菌及びカビのいずれも検出されなかった。

【0062】〔実施例5〕実施例1と同じポリエスエル樹脂水溶液を8gとし、水溶性エポキシ樹脂（商品名：デナコールEX313、ナガセ化成株式会社製、固形分100%、エポキシ当量141）を2g配合した以外は実施例1と同じ条件で親水性付与剤をつくった。そして、この付与剤を、脱脂したアルミニウムフィン基材に実施例1と同じ条件で塗布するとともに加熱乾燥してプレコートフィン材を作製した。

【0063】この実施例の場合における塗膜特性は、初期親水性が10mmφ、親水性持続力が10mmφ、湿潤密着性が100/100であった。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の親水性付与剤によれば、その付与剤を例えばアルミニウム材料の表面に塗布した場合、塗膜の密着性が良好であるため、高レベルの親水性が得られ、しかも、その優れた親水性が初期段階はもちろんのこと長期にわたっても持続して得られる。

【0065】また、本発明の製造方法によれば、上記した良好な親水性が得られることに加え、ロール巻きにした場合においてもブロッキングが発生しない高品位なプレコートフィン材が得られる。また、そのプレコートフィン材は成形時のプレス加工性が良好である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DD091 DD101 DF041 GA03  
GA06 GA13 GA14 NA06 PB06  
PC02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—60086

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 06 B 31/28

識別記号

庁内整理番号  
6464—4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 帯電しない硝安油剤爆薬

東京都杉並区成田東 5—2—9

⑯ 特 願 昭53—132837

⑰ 発 明 者 早川哲夫

⑱ 出 願 昭53(1978)10月28日

与野市上落合1090

⑲ 発 明 者 加藤清視

⑱ 出 願 人 日本化薬株式会社

武蔵野市吉祥寺南 1—6—18—  
807

東京都千代田区丸の内 1 丁目 2  
番 1 号

⑳ 発 明 者 中原正二

㉑ 代 理 人 弁理士 竹田和彦

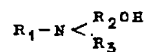
明 細 書

1. 発明の名称

帯電しない硝安油剤爆薬

2. 特許請求の範囲

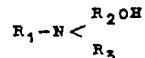
一般式



(式中、 $R_1$  は炭素数 8 乃至 18 のアルキル基、 $R_2$  は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基、 $R_3$  は水素、低級アルキル基又は  $R_2OH$  を示す。) で表わされるアミノアルコールを配合することを特徴とする帯電しない硝安油剤爆薬。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、 $R_1$  は炭素数 8 乃至 18 のアルキル基、 $R_2$  は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基、 $R_3$  は水素、低級アルキル基又は  $R_2OH$  を示す。) で表わされるア

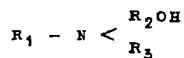
ミノアルコールを配合した帯電しない硝安油剤爆薬 (以下 ANFO と略称する) に関する。

従来、ANFO の製造時の混合作業及び包装容器への充填作業、運搬時及び穿孔への装填作業において静電気が発生することが知られている。特に穿孔への装填作業において発生した静電気は、その後に電気雷管付きの爆薬を装填した時に、その静電気により電気雷管が暴発して、事故が発生することが過去に何回もあつた。この事故を防止するために耐静電気電気雷管が発明され、一部で使用されている。しかし従来の耐静電気電気雷管は耐電圧の点でまだ十分に安心のできるものがない。又災害防止の観点から見れば、ANFO をどのように取扱つても静電気を発生させない或いは発生しても直ちに消散するということをまず第一に考えるべきであろう。

本発明はこのような事態に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、ANFO 自体の製造、運搬及び消費時において発生する静電気を極力少なくするか或いは発生した静電気を速かに偏

減させることによりANFOの帯電量を少なくし、消費時に普通の電気管を使用しても静電気による電気管の暴発が起らないようにし、又製造及び運搬時に火花放電による着火災害をなくするようにしたものである。

本発明者等はANFOに



(式中、 $R_1$ は炭素数8乃至18のアルキル基、 $R_2$ は炭素数1乃至4のアルキレン基、 $R_3$ は水素、低級アルキル基又は $R_2OH$ を示す。)で表わされるアミノアルコールを添加すると、ANFOの帯電防止に効果があることを見出し、本発明にいたつた。

本発明のアミノアルコールはANFO製造の際、あらかじめ軽油に混合し、それからその軽油と硝安とを混合してもよく、又製造されたANFOに対して添加してもよい。

本発明のアミノアルコールのANFOに対する添加量はANFO 100重量部に対して0.02乃至2.0重量部が好適である。0.02重量部以下では

- 3 -

ノイルアミン、N, N-ビス(3-ヒドロキシプロピル)-N-バルミチルアミン、N, N-ビス(4-ヒドロキシブチル)-N-ステアシルアミン。

本発明によるANFOは従来のANFOと比較して非帯電性において遙かに優れており、爆速においては大体同等である。又、これらの性能の経時変化も認められない。

硝安の固結など性状の変化も認められない。

#### 実施例1

N-2-ヒドロキシエチル-N-デカノイルアミン0.25重量部を軽油6重量部に添加し、該軽油と94重量部の硝安を混合し、ANFOを製造した。本発明品1kgをポリエチレンの袋に入れ、ポリエチレン袋の両端を保持して振盪機で20回振盪した。ポリエチレン袋の外側から帯電圧及び電荷量を測定した。次に袋の口を少し開けて電荷量を測定した。(以下本測定法を振盪法と称する)これらの操作はすべて室温25℃、湿度55%の恒温恒湿実験室において行なつた。又、本発明品

- 5 -

帯電防止効果がほとんど発揮できず、2.0重量部以上添加しても特に効果の増大は認められない。あまり多量に添加すると、ANFOがべとついて不具合である。

本発明におけるアミノアルコールとしては次のものが例として挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。又これらの混合物でもよい。

N-ヒドロキシメチル-N-オクタールアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-デカノイルアミン、N-3-ヒドロキシプロピル-N-バルミチルアミン、N-4-ヒドロキシブチル-N-ステアシルアミン、N-ヒドロキシメチル-N-メチル-N-オクタールアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-エチル-N-デカノイルアミン、N-3-ヒドロキシプロピル-N-プロピル-N-バルミチルアミン、N-4-ヒドロキシブチル-N-ブチル-N-ステアシルアミン、N, N-ビス(ヒドロキシメチル)-N-オクタールアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-デカ

- 4 -

ノの爆速測定を行なつた。爆速測定にはブースターとして3号複ダイナマイト50gを使用し、密閉鉄管内でドートリツシュ法によつた。

更に、外径89mm、内径83mm、長さ7mのポリ塩化ビニル管を垂直に対し13°傾けて固定し、管の下に16mm入りのポリバケツを置き、バケツの下に木製の台を置いた。

本発明品4kgを静かにポリ塩化ビニル管を逆して落下させ、ポリバケツで受けた。落下終了後直ちにポリ塩化ビニル管下端の表面及びポリバケツ中の本発明品について帯電圧及び電荷量を測定した。(以下、本測定法を落下法と称する)この操作も室温25℃、湿度55%の恒温恒湿実験室において行なつた。

比較試料として従来のANFO(比較例1)について振盪法及び落下法で帯電圧と電荷量を測定した。又、爆速の測定も行つた。これらの操作はすべて実施例1と同様な方法で行つた。

以上の結果を表-1に示した。

- 6 -

表 - 1

	振 盪 法			爆 速	落 下 法			
	ポリエチレン袋の外側から測定		ポリエチレン袋の内側で測定		塩ビ管表面		A N F O	
	帯電圧 (KV)	電荷量 (nC)	電荷量 (nC)		(m/sec)	帯電圧 (KV)	電荷量 (nC)	帯電圧 (KV)
実施例 1	0	0	0	3,342	0	0	0	0
比較例 1	16	250	250	3,258	8	15	10	150

本発明品は帯電しないが、比較品は帯電している。爆速においてはいずれも同等であつた。

尚、本発明品の帯電圧、電荷量及び爆速の測定を密閉ポリエチレン袋中に本発明品を室温にて貯蔵し、1カ月目及び2カ月目に行なつたが、いずれの性能にも低下は認められなかつた。

固結などの性状変化も認められなかつた。

実施例 2 ~ 8

表 - 2 のアミノアルコールについて、表 - 2 の重量部を実施例 1 と同様な方法で A N F O に添加し、実施例 1 と同様な方法で振盪法、爆速及び落下法による測定を行なつた。結果は表 - 2 に示し

た。

表 - 2

	アミノアルコール種類	添加量 (重量部)
実施例 2	N-4-ヒドロキシブチル-N-ステアイルアミン	0.5
# 3	N-ヒドロキシメチル-N-オクチルアミン	0.25
# 4	N-3-ヒドロキシプロピル-N-プロピル-N-バルミチルアミン	0.25
# 5	N, N-ビス(ヒドロキシメチル)-N-オクチルアミン	0.5
# 6	N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-デカノイルアミン	0.25
# 7	N, N-ビス(4-ヒドロキシブチル)-N-ステアイルアミン	0.25
# 8	N-3-ヒドロキシプロピル-N-バルミチルアミン及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-デカノイルアミン(容重比 1:1 混合物)	0.5

- 7 -

- 8 -

表 - 2 ( 続 き )

	振 盪 法			爆 速	落 下 法			
	ポリエチレン袋の外側から測定		ポリエチレン袋の内側で測定		塩ビ管表面		A N F O	
	帯電圧 (KV)	電荷量 (nC)	電荷量 (nC)		(m/sec)	帯電圧 (KV)	電荷量 (nC)	帯電圧 (KV)
実施例 2	0	0	0	3,276	0	0	0	0
# 3	0	0	0	3,312	0	0	0	0
# 4	0	0	0	3,328	0	0	0	0
# 5	0	0	0	3,302	0	0	0	0
# 6	0	0	0	3,304	0	0	0	0
# 7	0	0	0	3,270	0	0	0	0
# 8	0	0	0	3,310	0	0	0	0

本発明品はいずれも帯電しなかつた。爆速は比較例 1 と同等であつた。

尚、実施例 2 ~ 8 の A N F O を密閉ポリエチレン袋中で室温にて貯蔵し、1カ月目及び2カ月目に帯電圧、電荷量及び爆速の測定を行つたが、いずれの性能にも低下は認められなかつた。固結などの性状変化も認められなかつた。

特許出願人 日本化薬株式会社

- 9 -

-493-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**